

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-053448

(43)Date of publication of application : 07.03.1988

(51)Int.Cl.

G01N 21/75

G01N 21/05

(21)Application number : 61-197645

(71)Applicant : HORIBA LTD

(22)Date of filing : 23.08.1986

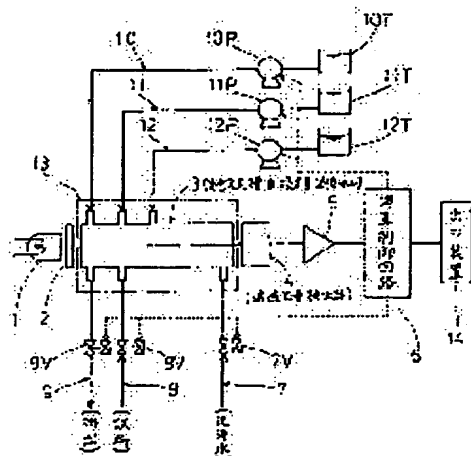
(72)Inventor : FUKUSHIMA RYOSUKE

(54) COLORING ABSORPTION ANALYSIS

(57)Abstract:

PURPOSE: To achieve a reduction in measuring time in a silica gauge for water quality inspection of boiler water at a thermal power plant, by making a coloring reaction tank serve as an absorption tank measuring cell concurrently to control the step movement monitoring the proceeding of a coloring reaction based on the results of detecting the quantity of transmission light.

CONSTITUTION: Valves 7V and 9V are closed and a valve 8V is opened to inject a sample of boiler water or the like into a coloring reaction tank/absorbance measuring cell 3. A pump 10P is started to inject a first reagent such as ammonium molybdate by a specified amount into the reaction tank 3. Then, a coloring reaction is monitored with time through a light source 1 and a quantity of transmission light detector 4 and as an output value of the detector 4 reaches a specified value, a differentiated value is down to roughly zero. At this point, the completion of a coloring reaction is judged and a pump 11P or the like is started through an arithmetic control circuit 6 to automatically shift the operation to the next step by the subsequent reagent. The quantity of final transmission light as given at the end of the final step is taken in as measuring data. This enables a reduction in the coloring absorption analysis measuring time because not depending on fixed time unaboidably requiring a sufficient allowance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-53448

⑬ Int.Cl.⁴

G 01 N 21/75
21/05

識別記号

庁内整理番号

8305-2G
7706-2G

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 発色吸光分析方法

⑯ 特 願 昭61-197645

⑰ 出 願 昭61(1986)8月23日

⑱ 発 明 者 福 嶋 良 助 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場製

作所内

⑲ 出 願 人 株式会社 堀場製作所 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

⑳ 代 理 人 弁理士 藤本 英夫

明 細 書

1. 発明の名称

発色吸光分析方法

2. 特許請求の範囲

(1) 所定の複数ステップから成る測定シーケンスに基いて試料および試薬が導入される発色反応槽として透過光量検出器に対応する吸光量測定セルを共用すると共に、前記透過光量検出器による透過光量検出結果に基いて前記発色反応槽を構成する吸光量測定セルにおける発色反応の進行状態を随時的にモニターさせ、その発色反応が設定された基準状態に達したことが検知されたときに自動的に現ステップから次のステップへ移行させることを特徴とする発色吸光分析方法。

(2) 前記発色反応槽を構成する吸光量測定セルにおける発色反応温度を40℃または略40℃に設定維持させる特許請求の範囲第(1)項に記載の発色吸光分析方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば火力発電所におけるボイラー用水の水質検査に使用されるシリカ計等におけるように、発色反応を伴うサンプルを対象として吸光分析を行う方法に関する。

〔従来の技術〕

最近、上記したような火力発電所におけるシステム管理もコンピューターによる中央集管理体制に移行しつつあり、その結果、不必要な運転をできるだけ抑えて電力需要に見合った効率の良いプロセス管理を行うべく、旧来の年間起動停止といった大まかなプロセス管理手法に代わって、WSS(週間起動停止)あるいはDSS(日間起動停止)といったより細かな管理が可能となり、実際にそのような頻繁な起動停止によるプロセス管理が現在主流となっている。

従って、そのようなプロセス管理のベースとなる各種計測器にも、従来にもましてより速い応答性が要求されるようになってきている。それは、上記したシリカ計等のような発色吸光分析方法を利用した計測器においても例外ではない。

ところで、従来の発色吸光分析方法としては、一般に、JIS指定法(JIS K-0101またはB-8224)による手分析方法がある。

即ち、このJIS指定法においては、発色反応槽における反応環境温度を20°C程度に設定維持した状態で、所定の各種試薬を所定の時間間隔毎に順次発色反応槽における試料中に導入して、十分に発色反応を起こさせた後、その発色反応済みのサンプルを吸光度測定セルへ導き、透過光量検出器によりその透過光量を測定し、その透過光量検出結果に基いて所定の演算を行うことにより吸光度を検出する、という手段が用いられる。例えばこのJIS指定法を用いたシリカ計の場合には、第3図に示すように、発色反応槽における試料中に、先ず試薬①としてモリブデン酸アンモニウムを所定量導入してケイモリブデンイエロー反応を起こさせ、そのケイモリブデンイエロー反応が確実に進行するに十分な約5分後に、試薬②として酒石酸を所定量導入して対シリカ障害成分である磷酸を隠蔽させ、その磷酸隠蔽反応が確実に

進行するに十分な約1分後に、試薬③として1アミノ-2ナフトール-4スルホン酸を所定量導入してモリブデンブルー反応を起こさせ、そのモリブデンブルー反応が確実に進行するに十分な約10分後に、その発色反応済みのサンプルを吸光度測定セルへ導き、透過光量検出器によりその透過光量を測定するのである。

つまり、多少の安全率を含めてのことにしても、上記従来のJIS指定法を用いたシリカ計の場合には、その測定開始から測定完了までに計16分程度という長時間を要するため、前述した最近の要求(適応性)に沿うことができない、という問題が生じている。

そこで、本発明者は、種々の実験的研究を通じて、反応環境温度を上記JIS指定法の場合よりも高くしても反応上何ら問題が生じないことを見出し、その結果、反応環境温度を40°C程度に設定維持した状態で発色反応を生じさせる改良法(先行技術)を案出するに至った。この先行技術に係る改良法によれば、例えばシリカ計の場合で、

第4図に示すように、モリブデンブルー反応のための時間を約4分に短縮しても十分確実な発色反応が実現され、従って、その測定開始から測定完了までの時間を計10分程度に短縮できることが判った。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記した本発明者による先行技術(改良法)に係る発色吸光分析方法においても、前述した従来のJIS指定法の場合と同様に、やはり各ステップ毎の反応時間を固定的に設定する方式を採用しているために、それら各ステップ毎の固定的反応時間の設定の際には、良好な測定精度を確保すべく十分かつ確実な発色反応が保証されるように、夫々にある程度余裕のある安全時間を含めざるを得ず、従って、この点を考慮すれば、つまり、発色反応の終点を確実に検知することにより無駄な安全時間の付加を極力少なくすれば、まだまだ測定時間短縮化の余地が残されているものと考察し得る。とはいうものの、発色反応の終点は試料濃度等の条件によって左右されるため、

一元的にその発色反応の終点を予測設定することは不可能である。

本発明は、かかる従来実情ならびにそれに対する考察結果に鑑みてなされたものであって、その目的は、発色反応の終点を確実に検知できる技術を開発することによって、良好な吸光度測定精度を十分に維持しながらも一層の測定時間短縮化を達成できる発色吸光分析方法を提供せんとすることにある。

(問題点を解決するための手段)

上記目的を達成するために、本発明による発色吸光分析方法は、所定の複数ステップから成る測定シーケンスに基いて試料および試薬が導入される発色反応槽として透過光量検出器に対応する吸光度測定セルを共用すると共に、前記透過光量検出器による透過光量検出結果に基いて前記発色反応槽を構成する吸光度測定セルにおける発色反応の進行状態を経時的にモニターさせ、その発色反応が設定された基準状態に達したことが検知されたときに自動的に現ステップから次のステップへ

移行させる、という手段によることを特徴を有する。

(作用)

上記特徴ある手段を用いることにより発揮される作用は下記の通りである。

即ち、上記本発明による発色吸光分析方法によれば、後述する具体的実施例の記載からも一層明らかとなるところであるが、前述した従来のJIS指定法および先行技術に係る改良法におけるように各ステップ毎の反応時間を固定的に設定するのではなく、透過光量検出器による検出透過光量変化の経時的モニター結果から発色反応が設定された基準状態に達したとき(発色反応の終点)を自動的に判定すると共に、その時点で現ステップから次のステップへ移行させるようにしたことにより、各ステップに従来のような無駄な安全時間が含まれることが無く、発色反応を所望通り十分確実に終結させることができながら、しかも、各ステップを必要最小限の時間に短縮させることができ、従って、良好な測定精度を十分に確保でき

あり、ここではシリカ計として利用する場合を例に挙げて説明する。

即ち、図示しているように、測定光照射用の光源1、干渉フィルター2、吸光量測定セル3、透過光量検出器4が、その順に光学的直線関係が成立するように配置され、前記透過光量検出器4からの検出出力がプリアンプ5を介して演算制御回路6へ入力されるように構成されている。

そして、前記吸光量測定セル3は、前記演算制御回路6により決定される所定の複数ステップから成る測定シーケンスに基いて洗浄水、試料および試薬が自動的に導入される発色反応槽としても共用するように構成され、そのために、図示しているように、第1電磁開閉弁7Vを備えた洗浄水供給流路7および第2電磁開閉弁8Vを備えた試料供給流路8が夫々導入接続されると共に、第3電磁開閉弁9Vを備えた排出流路9が導出接続され、かつ、第1試薬槽10Tおよび第1液送ポンプ10Pを備えた第1試薬供給流路10、第2試薬槽11Tおよび第2液送ポンプ11Pを備えた

ながらも、吸光度測定に要する時間を従来に比べて大幅に(実験によれば、従来のJIS指定法の約1/5、前記改良法の約1/3に)短縮できるようになった。

また、本発明方法においては、透過光量検出器に対応する吸光量測定セルを発色反応槽として共用するようにしているから、吸光度測定において本来的に必要とされる光源、測定セル、透過光量検出器をそのまま有効利用できて、他に付加すべき特別な構成部材数を可及的に少なくできると共に、各種試薬が確実に導入されたか否かということやデータの異常の有無等を、前記検出透過光量の経時的モニターを通じて確認できる、という利点もある。

(実施例)

以下、本発明に係る発色吸光分析方法の具体的実施例を図面(第1図および第2図)に基いて説明する。

第1図は、本発明方法を適用して構成された発色吸光自動分析計の構造を模式的に示したもので

第2試薬供給流路11ならびに第3試薬槽12Tおよび第3液送ポンプ12Pを備えた第3試薬供給流路12が夫々導入接続されている。なお、前記第1電磁開閉弁7V、第2電磁開閉弁8V、第3電磁開閉弁9V、第1液送ポンプ10P、第2液送ポンプ11P、第3液送ポンプ12P等は、所定の測定シーケンスを実現するために、夫々前記演算制御回路6によってその動作を制御されるように構成されている。更に、前記発色反応槽を兼ねる吸光量測定セル3は、発色反応温度が常時40°C程度に設定維持されるように、前記演算制御回路6により温度制御される恒温室13内に配置されている。

また、同第1図中、14は前記演算制御回路6に接続された出力装置であり、CRTディスプレイやレコーダーを含んでいる。

次に、前記演算制御回路6により実現されるものの、所定の複数ステップから成る1測定シーケンスについて、第2図の模式的タイムヒストリー例を参照しながら説明する。

前回の1-測定シーケンスが完了した後、先ず前処理ステップとして、前記第1および第2電磁開閉弁7V、8Vを閉じた状態で第3電磁開閉弁9Vを開いて、前回の測定に供された発色反応液のサンプルを吸光量測定セル3（発色反応槽）から排出し、次に、前記第2および第3電磁開閉弁8V、9Vを閉じた状態で第1電磁開閉弁7Vを開いて、吸光量測定セル3（発色反応槽）内へ洗浄液を導入し、しかる後、前記第1および第2電磁開閉弁7V、8Vを閉じた状態で第3電磁開閉弁9Vを開いて、その洗浄液を吸光量測定セル3（発色反応槽）から排出する、という洗浄動作を2〜3回繰り返す。以上の前処理ステップに要する時間は通常2〜3分程度である。

前記前処理ステップが終了すると、演算制御回路6は、測定ステップに入る。

即ち、先ず、その前処理ステップにおいて前記透過光量検出器4により検出された透過光量変化の全モニターデータに対するパターン認識を行うことによって、その前処理ステップが正常に行わ

れたか否かを確認してから、前記第1および第3電磁開閉弁7V、9Vを閉じた状態で第2電磁開閉弁8Vを開いて、吸光量測定セル3（発色反応槽）内へ試料を導入する。そして、その際にモニターしている透過光量変化データの微分値（変化率）が設定された所定の値（0または0に近い微小設定値）に落ち着いてから、そのときの初期透過光量（ I_0 ）を測定してデータとして取り込む。この初期透過光量（ I_0 ）データの取り込みステップに要する時間は通常2分程度である。

その後、全ての電磁開閉弁7V、8V、9Vを閉じた状態で、先ず第1液送ポンプ10Pのみを所定量動作させることにより、第1試薬供給流路10を介して吸光量測定セル3（発色反応槽）内へ、第1試薬①（モリブデン酸アンモニウム）を所定量導入してケイモリブデンイエロー反応を起こさせる。そして、その際にモニターしている透過光量変化データの微分値（変化率）が設定された所定の値（0または0に近い微小設定値）に落ち着いたことを検知したときに、そのケイモリブ

む。

そして最後に、前記演算制御回路6は、上記のようにして取り込まれたふたつの透過光量測定データ（ I_0 ）、（ I ）に基づいて、下記の式

$$C = k \log \{ (I_0 - I) / (I - I_1) \}$$

（ただし、 k は校正時に求められたモル

吸光係数であり、また、 I_1 は校正時に求められた光学系ダークである）

により、試料の吸光度 C を算出するのである。

なお、前記透過光量検出器4により検出された透過光量変化のモニターデータは、1-測定シーケンスを通じて全て前記出力装置14に出力され、また、前記演算制御回路6に取り込まれたふたつの透過光量測定データ（ I_0 ）、（ I ）および算出された試料の吸光度 C も前記出力装置14に出力されることは言うまでもない。

ところで、実験によれば、上記の測定ステップにおいて、試薬①の導入から試薬②の導入（ケイモリブデンイエロー反応の終結）までに要する時間は約1分程度であり、また、試薬②の導入から

デンイエロー反応が十分確実に進行して終点に達したとして、次のステップへ移行すべく、第2液送ポンプ11Pのみを所定量動作させることにより、第2試薬供給流路11を介して吸光量測定セル3（発色反応槽）内へ、第2試薬②（酒石酸）を所定量導入して対シリカ障害成分である磷酸を隠蔽させる。なお、この磷酸隠蔽反応はほぼ瞬時的に行われることが判明しているため、ここではその約20秒後に、その次のステップへ移行すべく、第3液送ポンプ12Pのみを所定量動作させることにより、第3試薬供給流路12を介して吸光量測定セル3（発色反応槽）内へ、第3試薬③（1アミノ-2ナフトール-4スルホン酸）を所定量導入してモリブデンブルー反応を起こさせ、その際にモニターしている透過光量変化データの微分値（変化率）が設定された所定の値（0または0に近い微小設定値）に落ち着いたことを検知したときに、そのモリブデンブルー反応が十分確実に進行して終点に達したとして、そのときの最終透過光量（ I ）を測定してデータとして取り込

最終透過光量(1)の取り込み(モリブデンブルー-反応の終結)までに要する時間は約1分40秒程度であった。

従って、上記の測定ステップに要した合計時間は、

(ケイモリブデンイエロー-反応に要した約1分)
+ (漏れ隠蔽反応のために設定した約20秒) +
(モリブデンブルー-反応に要した約1分40秒)
= 約3分

ということになり、良好な測定精度を十分に確保できながら、従来のJIS指定法の場合の約16分の約1/5、前記改良法の場合の約10分の約1/3というように、前処理ステップを含めて考えても、吸光度検出時間を大幅に短縮できることが判った。

ところで、上記の実施例においては、1-測定シーケンスにおける現ステップから次のステップへの移行制御を、透過光量検出器4により検出された透過光量のモニターデータ自体の変化率を利用して行う例を示したが、その透過光量を吸光度

に変換したあとのモニターデータの変化率を利用して行ってもよいことは勿論である。

また、前記ステップ移行制御の基準となる変化率の設定値は、高い測定精度を要求される場合にはできるだけ0に近い小さな値に設定し、また、それほど高い測定精度は要求されないが素早い測定を要求されるという場合には、比較的大きな値に設定する、というように状況に応じて任意に決定すればよい。

(発明の効果)

以上詳述したところから明らかなように、本発明に係る発色吸光分析方法によれば、所定の複数ステップから成る測定シーケンスに基いて試料および試薬が導入される発色反応槽として透過光量検出器に対応する吸光量測定セルを共用すると共に、前記透過光量検出器による透過光量検出結果に基いて前記発色反応槽を構成する吸光量測定セルにおける発色反応の進行状態を経時的にモニターさせ、その発色反応が設定された基準状態に達したことが検知されたときに自動的に現ステップ

から次のステップへ移行させる、という手段を採用したことにより、前述した従来のJIS指定法および先行技術に係る改良法におけるように各ステップ毎の反応時間を固定的に設定するのでは無く、透過光量検出器による検出透過光量変化(あるいは、それにより算出される吸光度変化)の経時的モニター結果から発色反応が設定された基準状態に達したとき(発色反応の終点)を自動的にかつ確実に判定すると共に、その時点で現ステップから次のステップへ自動的に移行させるようにでき、従って、各ステップに従来のような無駄な安全時間が含まれることが無く、発色反応を所望通り十分確実に終結させることができながら、しかも、各ステップを必要最小限の時間に短縮させることができ、もって、良好な測定精度を十分に確保できながらも、吸光度測定に要する時間を従来に比べて大幅に短縮させ得ようになり、更に、透過光量検出器に対応する吸光量測定セルを発色反応槽として共用するようにしたことにより、吸光度測定において本来的に必要とされる光源、測

定セル、透過光量検出器をそのまま有効利用でき、他に付加すべき特別な構成部材数を可及的に少なくできると共に、各種試薬が確実に導入されたか否かということやデータの異常の有無等を、前記検出透過光量の経時的モニターを通じて確認できる、という種々の優れた効果が発揮されるに至った。

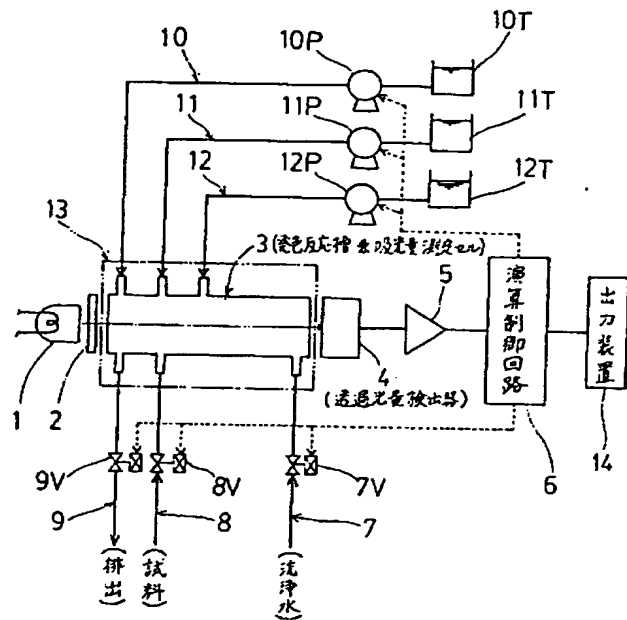
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、本発明に係る発色吸光分析方法の具体的な一実施例を説明するためのものであって、第1図は本発明方法を適用して校正された発色吸光自動分析計の模式的構成図を示し、また、第2図はその1-測定シーケンスにおける動作例を示す模式的タイムヒストリーである。

また、第3図および第4図は、本発明の技術的背景を説明するためのものであって、第3図は従来のJIS指定法による場合の測定に要する時間を変えた図であり、また、第4図は先行技術(改良法)による場合の測定に要する時間を表した図である。

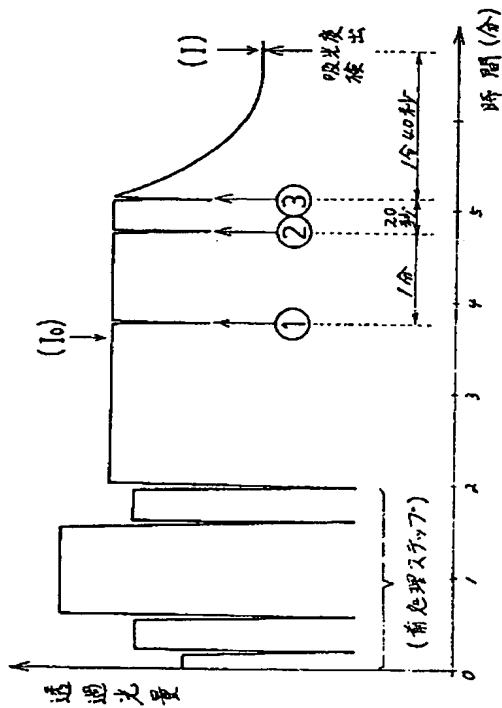
- 3 吸光度測定セル（発色反応槽として共
用される）、
4 透過光量検出器、
6 演算制御回路。

第 1 図



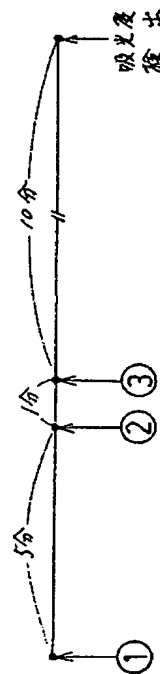
出願人 株式会社 堀場製作所
代理人 弁理士 藤本英夫

第 2 図



第 3 図

(従来技術に係る JIS 指定法: 20°C)



第 4 図

(先行技術に係る改良法: 40°C)

